

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-272460
(43)Date of publication of application : 09.11.1988

(51)Int.CI. B24B 37/00
C09K 3/14
H01L 21/304

(21)Application number : 62-105290 (71)Applicant : MITSUBISHI MONSANTO CHEM CO
(22)Date of filing : 28.04.1987 (72)Inventor : SASAKI SHIGEO
ARITAKE YASUO

(54) COMPOSITION FOR POLISHING WAFER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the metal atoms from being adsorbed onto the surface of a wafer by preparing the high polymeric compounds containing water-soluble chelating agent or the high polymeric ions having a molecular weight over a specific value and adjusting the pH value over a specific value by adding the alkaline compounds.

CONSTITUTION: A composition for polishing wafer is prepared from water, particulate amorphous silica, and water-soluble chelating agent or the high polymeric ions having a molecular weight of 5,000 or more, and the pH of the composition is adjusted to at least 9 by the alkaline compounds. Since the composition contains chelating agents or high polymeric ions, and these substances and the metal atoms contained in the polishing agent composition from a strong composite body together with water particles, the free metal atoms which exist in the polishing agent composition can be reduced exceedingly. When the surface of the wafer is polished by using the polishing composition, the metal atoms in the polishing agent are hardly adsorbed onto the surface of the wafer, and the thermal diffusion and doping can be prevented. Therefore, the electric characteristics of the wafer can be made uniform microscopically.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑱ 公開特許公報 (A)

昭63-272460

⑤Int.Cl.⁴B 24 B 37/00
C 09 K 3/14
H 01 L 21/304

識別記号

庁内整理番号

H-8308-3C
X-6683-4H
C-7376-5F

⑩公開 昭和63年(1988)11月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑪発明の名称 ウエハー用研磨剤組成物

⑫特願 昭62-105290

⑬出願 昭62(1987)4月28日

⑭発明者 佐々木 茂男 三重県四日市市東邦町1番地 三菱モンサント化成株式会社四日市研究所内

⑭発明者 有竹 靖生 三重県四日市市東邦町1番地 三菱モンサント化成株式会社四日市研究所内

⑭出願人 三菱モンサント化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑭代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

明細書

1 発明の名称

ウェハー用研磨剤組成物

2 特許請求の範囲

(1) 水、粒状アモルファスシリカおよび水溶性キレート剤および/または分子量5000以上の高分子イオンを含有し、かつアルカリ性化合物によってpH9以上に調整されてなることを特徴とするウェハー用研磨剤組成物。

(2) 粒状アモルファスシリカの平均粒径が5μないし10μの範囲のものであることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載のウェハー用研磨剤組成物。

(3) 水溶性キレート剤が水溶性のエチレンジアミン4酢酸、ニトリロ3酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン3酢酸、ジエチレントリアミン5酢酸、またはヒドロキシエチルイミノ2酢酸から選ばれた1種類以上であることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載のウェハー用研磨剤組成物。

(4) 分子量5000以上の高分子イオンがポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリマレイン酸、マレイン酸と各種ビニル基を有する化合物との共重合体、ポリスチレンスルホン酸、ポリリン酸、コンドロイチン硫酸、デキストラン硫酸、ケラタン硫酸、またはヘパリン硫酸などの高分子化合物のイオンであることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載のウェハー用研磨剤組成物。

3 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、電気集積回路の支持結晶として広範に使用されているウェハーの研磨を行う際に、研磨剤中の金属原子がウェハーの表面に移行せず、ウェハー表面を汚染することのない工業的に有利なウェハー用研磨剤組成物に関する。

「従来の技術」

一般に、電気集積回路の支持結晶として広範に使用されているウェハーは、周期律表の4族または3~5族原子の単結晶からなっており、これら

の結晶のインゴットをスライスし、研磨して使用されている。そして、近年電気集積回路の集成度が上がるに従って、ウェハーの電気特性は、ミクロ的に均一であることが要求されてきている。

しかしながら、研磨中ウェハーの表面は化学的に活性なため、研磨剤中の金属原子を吸着し易く、吸着した金属原子がウェハー中を熱拡散し、ウェハーにドープされる現象が誘起されることとなる。そして、このことがウェハーの電気特性をミクロ的に不均一なものとする原因となる欠点があった。ドープされているウェハーを研磨後の工程で、ゲッタリングによってウェハー上の電気集積を組まない面に熱拡散させる方法がとられている。しかしこの方法では工業的に極めて不利であり、実用的に満足できるものではない。

従って、金属原子を含まない研磨剤が要求されているが、このような研磨剤を作ることは非常に困難であり、しかも経済的にも高価なものとなり実用的でない。

「発明が解決しようとする問題点」

-3-

例えばサイトン(登録商標、三菱モンサント化成(株)社が再販中)が好ましい。水性スラリーにした時のスラリー中のシリカ濃度は通常1～5重量%が好ましい。

しかし、上記の粒状アモルファスシリカは、通常平均粒径が5μないし10μの範囲のものが使用される。平均粒径が5μ以下では、粒子中に含まれるケイ素のモノマー オリゴマーの割合が多くなり、これらを多く含むもので研磨するとウェハー表面にシリカとなって付着するので好ましくなく、10μを超えるとウェハー表面に引っかき傷が生じやすくなるので好ましくない。なお、本発明で平均粒径とは、粒子が凝集せず単離した状態で存在する場合にはその状態にある粒子の平均粒径を意味し、粒子が凝集した状態で存在する場合にはその状態にある凝集した粒子の平均粒径を意味する。

また、研磨用組成物中の粒状アモルファスシリカの含有量は、余り少ないとその効果が充分でないもの、通常0.1重量%以上の割合で使用され

本発明はウェハーを研磨した時に、金属原子がウェハー表面に吸着されにくく、従って、熱拡散もドープもされないような研磨剤を提供しようとするものである。

「発明が解決するための手段」

本発明の要旨とするところは、水、粒状アモルファスシリカおよび水溶性キレート剤および/または分子量5000以上の高分子イオンを含有し、かつアルカリ性化合物によってpH 9以上に調整されてなることを特徴とするウェハー用研磨剤組成物に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において使用される粒状アモルファスシリカとしてはコロイダルシリカまたはシリカパウダーなどがあり、これらはコロイダルシリカゾルの形や、シリカパウダーを水に懸濁させた水性スラリーの形で使用するか、または水中に加えた時水性スラリーとすることができるような形で使用される。特に、水性スラリーにした時の安定性あるいは均一分散性などの点でコロイダルシリカ、

-4-

る。

本発明において水溶性キレート剤は、研磨剤組成物中において、強い静電場を形成し、研磨剤組成物中に含まれる水、金属原子と複合体を形成し、研磨剤組成物中の金属原子がウェハー表面に吸着されないように機能する。水溶性キレート剤としては、水に可溶性のエチレンジアミン4酢酸、ニトリロ3酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン3酢酸、ジエチレントリアミン5酢酸、またはヒドロキシエチルイミノ2酢酸から選ばれた1種類または2種類以上が使用される。

これらのキレート剤の対イオンは一般に規定度で過剰のアンモニウム、第4級アンモニウムまたはアミンになっており、これらは通常研磨剤組成物中に0.001重量%以上の濃度で含有させて、組成物を調製する。

本発明において分子量5000以上の高分子イオンは、研磨剤組成物中において、強い静電場を形成し、研磨剤組成物中に含まれる水、金属原子と複合体を形成し、研磨剤組成物中の金属原子が

ウェハー表面に吸着されないように機能する。分子量5000以上の高分子イオンとしては、アニオン性の高分子イオン、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリマレイン酸、マレイン酸と各種ビニル基との共重合体、ポリスチレンスルホン酸、ポリリン酸、コンドロイチン硫酸、デキストラン硫酸、ケラタン硫酸、ヘパリン硫酸などの高分子化合物のイオンの1種または2種以上が使用される。

しかし、これらの高分子イオンの分子量が5000より小さい場合には、有効な静電場が形成されず、研磨剤組成物中に含まれる水、金属原子と複合体を形成しにくくなり、好ましくない。

また、これらの高分子イオンの研磨剤組成物中の含有量は、0.01重量%以上の濃度とするのがよい。

本発明に係る研磨剤組成物においては、上記水溶性のキレート剤または分子量5000以上の高分子イオンの、いずれか一方だけを含有させてもよいし、また、これらの両方を含有させてもよい。

-7-

(2) 本発明に係る研磨剤組成物を用いてウェハー表面を研磨する時には研磨剤中の金属原子がウェハー表面に吸着されにくく、従って熱抵抗もドープもされることがない。

(3) 従って、本発明に係る研磨剤組成物を用いて研磨されたウェハーの電気特性は、ミクロ的に均一であって、工業的に極めて有利である。

「実施例」

以下、本発明を実施例と比較例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の例に限定されるものではない。

実施例1、2および比較例

粒状アモルファスシリカとしてコロイグルシリカ“サイトンHT-50”(登録商標、三菱モンサント化成(株)が再販中)を用い、第1表に掲げたキレート剤、高分子イオンおよびエチレンジアミンを、同表に記載の割合で含有する研磨剤組成物を調製した。

得られた研磨剤組成物を用い、次のような方法でシリコンウェハーの研磨を行った。

本発明に係る研磨剤組成物は、研磨剤組成物を安定に保つために通常、上記アルカリ性化合物を加えて、pH 9以上、好ましくはpH 10.5以上11.5以下となるようにアルカリ性化合物の量を調整するのがよい。

本発明においてアルカリ性化合物としては、金属アルカリ、アンモニウム、水酸化4級アンモニウム、またはアミン類などがあり、特にエチレンジアミンを使用した組成物を用いてウェハーを研磨する時は、研磨速度をあげることができるので好ましい化合物である。

「発明の効果」

本発明は、次のように特別に顕著な効果を有するので、その産業上の利用価値は極めて大である。

(1) 本発明に係る研磨剤組成物には、キレート剤または/および高分子イオンを含んでおり、これらと研磨剤組成物中に含まれる金属原子とが水分子とともに強い複合体を形成するので研磨剤組成物中に存在する遊離の金属原子を極力少なくすることができる。

-8-

研磨機：スピードファム製、SPAW26

研磨布：不織布タイプ

シリコンウェハーと研磨布との相対速度：

90回/分

研磨圧力：280g/cm²

研磨中の研磨布温度：40°C

研磨剤組成物の流速：750ml/分*1

研磨時間：30分

[註]*1 研磨剤組成物は、ポンプによって
従来的に研磨布へ循環供給した。

研磨後のウェハーについて、ウェハーの表面から3.6μmの深さまでのケイ素原子とナトリウム原子の相対的濃度を、2次イオンマススペクトロスコピーで測定した。結果を、第1表と第1図に示す。

第1図において、縦軸はシリコンウェハーに分布するケイ素原子とナトリウム原子の相対的含量(単位: counts)であり、横軸はウェハー表面からの深さ(単位: μm)である。図において、1は実施例1の研磨用組成物で研磨されたウェハーのケ

イ素原子、2はナトリウム原子、3は比較例の研磨用組成物で研磨されたウェバーのケイ素原子、4はナトリウム原子それぞれの、濃度変化状況を示す曲線である。

第 1 表

項目 例	キレート剤または 高分子イオン		シリカ 含量 (重量%)	エチレン ジアミン 含量 (重量%)	ウェバー 中の相対的 Na濃度 *3
	種類	含量 (重量%)			
実施例1	エチレンジ アミン 4 酢酸	0.002	2.0	0.1	0.1
" 2	ポリアクリル 酸 *2	0.003	2.0	0.1	0.1
比較例	なし	0.0	2.0	0.1	1

【註】*2 ポリアクリル酸の分子量は約5万である。

*3 比較例のものを1とした場合の相対値を意味する。

第1表および第1図より、本発明に係る研磨剤組成物を用いて研磨されたウェバーには、ナトリウム原子の濃度が著しく少なく、ミクロ的に均一であることが明らかである。

4 図面の簡単な説明

第1図は、ウェバー表面から3.6μmの深さ

までのケイ素原子とナトリウム原子の相対的濃度を示す図であり、縦軸は相対的濃度を、横軸はウェバー表面からの深さを意味する。

図において、1と2は実施例1の研磨剤組成物によって研磨したもので、1はケイ素原子、2はナトリウム原子の相対的濃度の変化状況を示し、3と4は比較例の研磨剤組成物によって研磨したもので3はケイ素原子、4はナトリウム原子の相対的濃度の変化状況を示す。

出願人 三菱モンサント化成株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)

-11-

-12-

第1図

